

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 5月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-140015

出 願 人

Applicant(s):

日産化学工業株式会社

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103528

【書類名】 特許願

【整理番号】 4235000

【提出日】 平成13年 5月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 17/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会
社中央研究所内

 【氏名】 太田 勇夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会
社中央研究所内

 【氏名】 西村 透

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山工場内

 【氏名】 谷本 健二

【特許出願人】

 【識別番号】 000003986

 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

 【代表者】 藤本 修一郎

 【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005212

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネオジムを含有する酸化セリウムゾル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つ $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合でネオジム化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾル。

【請求項 2】 下記第 1 工程及び第 2 工程：

第 1 工程：水性媒体中でセリウム (III) 塩とネオジム (III) 塩を $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合で混合した水溶液と、アルカリ性物質を $(\text{OH}^-) / (\text{Ce}^{3+} + \text{Nd}^{3+})$ のモル比として $3 \sim 30$ の割合で反応させて水酸化セリウム (III) と水酸化ネオジム (III) が均一に混合された懸濁液を生成する工程、及び、

第 2 工程：得られた懸濁液に $10 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込む工程を経由して得られ、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つ $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合でネオジム化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルの製造方法。

【請求項 3】 第 1 工程が大気開放下で行われる請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 第 1 工程が不活性ガス雰囲気下で行われる請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 セリウム (III) 塩が硝酸セリウム (III)、硝酸セリウム (III) アンモニウム、硫酸セリウム (III)、硫酸セリウム (III) アンモニウム、塩化セリウム (III)、炭酸セリウム (III)、酢酸セリウム (III)、蔞酸セリウム (III) 又はこれらの混合物である請求項 2 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 ネオジム (III) 塩が硝酸ネオジム (III)、塩化ネオジム (III)、酢酸ネオジム (III)、蔞酸ネオジム (III) 又はこれらの混合物である請求項 2 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 アルカリ性物質が、アルカリ金属水酸化物、有機塩基またはこれらの混合物である請求項 2 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本願発明は、ネオジム化合物を含み酸化セリウムが主成分である粒子を媒体に分散したゾルの製造方法に関するものである。ネオジムを成分として含み酸化セリウムを主成分とする粒子は、研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用することができる。

【0002】

【従来の技術】

特開昭 5 6 - 1 3 1 6 8 6 号公報には、セリウム塩と塩基性溶液と陰イオンが不溶性希土類酸化物を形成できる塩の溶液を同時に混合し、得られた沈殿物を濾別し、100～600℃で乾燥し、600～1200℃で焼成し、粉碎したネオジムを含有する酸化セリウム粉末が開示されている。

【0003】

特開平 1 0 - 9 5 6 1 4 号公報には、不活性ガス雰囲気下に水性媒体中にセリウム(III)塩とアルカリ性物質を 3～30 の $(OH^-) / (Ce^{3+})$ のモル比で反応させて水酸化セリウム(III)の懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液を大気圧下、10～95℃の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込み 0.005～5 μm の粒子径を有する結晶性酸化セリウム粒子の製造方法が開示されている。

【0004】

特公昭 6 3 - 2 7 3 8 9 号公報には、酸化第二セリウム 4 0 ～ 9 9.5 重量%とランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる他の希土類元素の無色の酸化物の少なくとも一種 0.5～60 重量%とを含有する研磨組成物が開示されている。

【0005】

特公昭 6 0 - 3 5 3 9 3 号公報には、 $Ln_{2-X}Ce_XSi_2O_7$ (但し X は 0 以上

2未満の数を示す。)相当するセリウム系研磨組成物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

乾燥と焼成と粉砕を行いネオジムを含有する酸化第二セリウム粉末を製造する方法では、粉砕により微粒子化しているため粒子径が不揃いであり、またサブミクロンまでしか微粒子化できない。

【0007】

そこで、水溶液中で核生成及び結晶成長を行い、ネオジムを成分として含み酸化セリウムを主成分とする粒子の製造を行い、粒子径が均一でしかもサブミクロン以下の微粒子を製造する方法を試み本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本願発明は第1観点として、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つNd / (Ce + Nd) モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合でネオジム化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾル、

第2観点として、下記第1工程及び第2工程：

第1工程：水性媒体中でセリウム(III)塩とネオジム(III)塩をNd / (Ce + Nd) モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合で混合した水溶液と、アルカリ性物質を $(\text{OH}^-) / (\text{Ce}^{3+} + \text{Nd}^{3+})$ のモル比として $3 \sim 30$ の割合で反応させて水酸化セリウム(III)と水酸化ネオジム(III)が均一に混合された懸濁液を生成する工程、及び、

第2工程：得られた懸濁液に $10 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込む工程を経由して得られ、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つNd / (Ce + Nd) モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合でネオジム化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルの製造方法、

第3観点として、第1工程が大気開放下で行われる第2観点到記載の製造方法

第4観点として、第1工程が不活性ガス雰囲気下で行われる第2観点到記載の

製造方法、

第5観点として、セリウム(III)塩が硝酸セリウム(III)、硝酸セリウム(III)アンモニウム、硫酸セリウム(III)、硫酸セリウム(III)アンモニウム、塩化セリウム(III)、炭酸セリウム(III)、酢酸セリウム(III)、蔞酸セリウム(III)又はこれらの混合物である第2観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第6観点として、ネオジム(III)塩が硝酸ネオジム(III)、塩化ネオジム(III)、酢酸ネオジム(III)、蔞酸ネオジム(III)又はこれらの混合物である第2観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の製造方法、及び

第7観点として、アルカリ性物質が、アルカリ金属水酸化物、有機塩基またはこれらの混合物である第2観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本願発明で得られるゾルは、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つ $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合でネオジム化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルである。この酸化セリウムを主成分とする粒子は上記第1工程及び第2工程を経由して得られ、(i) $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有すること、及び(ii) $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.15$ の割合でネオジム化合物を成分に含有することを特徴に備えている。

【0010】

本願発明の酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾルは、第1工程及び第2工程を経由して得られる。

【0011】

第1工程は、大気開放下で行われる方法と、不活性ガス雰囲気下で行われる方法がある。

【0012】

第1工程が大気開放下で行われる方法では、懸濁液中の水酸化セリウム(III)

）と水酸化ネオジム（III）は第1工程中乃至それに続く第2工程で直ちに、酸素含有ガスにより酸化される為に、懸濁液中に多数の核が発生し得られる粒子の粒子径分布が広がる。第1工程は0～95℃の温度で、10分～3時間で行われる。第2工程は10～95℃の温度で、1～20時間で行われる。また第1工程及び第2工程は共に常圧下で行われる。

【0013】

一方、第1工程が不活性ガス雰囲気下で行われる方法では、懸濁液中の水酸化セリウム（III）と水酸化ネオジム（III）は酸化されずに水酸化物の状態で第2工程が行われるために、得られる粒子の粒子分布は狭い。第1工程は0～95℃の温度で、10分～3時間で行われる。第1工程が終了後、直ちに第2工程が行われる。第2工程は10～95℃の温度で、1～20時間で行われる。また第1工程及び第2工程は共に常圧下で行われる。

【0014】

第1工程で使用されるセリウム（III）塩としては、硝酸セリウム（III）、硝酸セリウム（III）アンモニウム、硫酸セリウム（III）、硫酸セリウム（III）アンモニウム、塩化セリウム（III）、炭酸セリウム（III）、酢酸セリウム（III）、蓚酸セリウム（III）またはこれらの混合物などの水溶性の3価のセリウム塩が挙げられる。

【0015】

またネオジム（III）塩としては、硝酸ネオジム（III）、塩化ネオジム（III）、炭酸ネオジム（III）、酢酸ネオジム（III）、蓚酸ネオジム（III）またはこれらの混合物などの水溶性の3価のネオジム塩が挙げられる。

【0016】

不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられるが、特に窒素ガスが好ましい。

【0017】

アルカリ性物質は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはアンモニア、アミン、水酸化四級アンモニウム等の有機塩基が挙げられ、特に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、これら

を単独または混合物として使用することができる。

【 0 0 1 8 】

第 2 工程において、酸素を含有する気体は空気、酸素、酸素などの酸化性ガスと窒素などの不活性ガスとの混合ガスなどが挙げられるが、空気が経済性、取り扱い面から好ましい。これらガスの吹き込みは、反応容器にガス導入管を取り付け、ガス導入管の先端のノズルを反応液中に浸けてガスが導入される。

【 0 0 1 9 】

上記の製造方法によって得られた酸化セリウムを主成分とする粒子は、反応装置よりスラリーとして取り出し、限外濾過法またはフィルタープレス洗浄法などにより水溶性の不純物を除去することができる。

【 0 0 2 0 】

本願発明によって得られるネオジムを成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ粒子径が 0. 0 0 5 ~ 1 μ m の範囲にある。また Nd / (Ce + Nd) モル比に換算して、例えば 0. 0 0 1 ~ 0. 1 5 の粒子を 1 1 0 °C で乾燥して、X 線回折装置により回折パターンを測定したところ、回折角度 $2\theta = 28. 6^\circ$ 、 $47. 5^\circ$ 及び $56. 4^\circ$ に主ピークを有し、ASTM カード 3 4 - 3 9 4 に記載の立方晶系の結晶性の高い酸化セリウム粒子であることが分かった。

【 0 0 2 1 】

またこのネオジムを成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子のガス吸着法 (BET 法) による比表面積値は、 $2 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【 0 0 2 2 】

本願発明のネオジムを含有する酸化セリウムで、ネオジムを含有する好ましい量は Nd / (Ce + Nd) モル比で 0. 0 0 1 ~ 0. 5 であり、より好ましくは 0. 0 0 5 ~ 0. 3、最も好ましくは 0. 0 0 5 ~ 0. 1 5 である。

【 0 0 2 3 】

このモル比が 0. 0 0 1 より少ない場合は、ネオジム化合物含有の効果がなく、また 0. 5 より多くなると酸化セリウム粒子の結晶性が悪くなる。

【 0 0 2 4 】

本願発明で得られる粒子中に含まれるその他の希土類元素としては、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウム等があげられるが、ネオジム化合物含有の効果을阻害するものではない。

【 0 0 2 5 】

本願発明で得られる粒子中に含まれる成分のネオジムは、酸化ネオジムや水酸化ネオジム等の形態で含有され、酸化セリウムと共に粒子を形成するが、一部は酸素原子を挟んでセリウム原子とネオジム原子の化学結合を生じていると考えられる。

【 0 0 2 6 】

本願発明によって得られたネオジム化合物を成分として含む酸化セリウムが主成分である粒子は、水媒体、水溶性有機溶媒または水と水溶性有機溶媒の混合溶媒に再分散させる事によりゾルとして研磨剤、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等にすることができる。

【 0 0 2 7 】

本願発明によって得られたネオジム化合物を成分として含む酸化セリウムが主成分である粒子を媒体に分散したゾルは、長時間放置すると粒子の一部が沈降するが、攪拌により容易に再分散することができ元の状態に戻るため、常温に保存して1年以上安定である。

【 0 0 2 8 】

【実施例】

実施例 1

2 Lのガラス製反応槽に $\text{NH}_3 / (\text{Ce}^{3+} + \text{Nd}^{3+}) = 8$ (モル比) に相当する28%のアンモニア水溶液169 gと純水69 gを仕込み、液温を30℃に保ちながらのガラス製のノズルより0.5 L/分の窒素ガスの吹き込みを開始した。1 Lのガラス製容器に CeO_2 に換算した濃度が11.5重量%で純度が99.9%の硝酸セリウム(III)水溶液684 gと、 Nd_2O_3 に換算した濃度が10.5重量%の純度が99.99%以上の硝酸ネオジム(III)水溶液12.5 gと純水65 gを混合した。この混合水溶液は、ネオジムの $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ に換算したモル比で0.02の割合で含有していた。この混合水溶液を攪拌し

ながら 30 分かけて徐々に、2 L のガラス製反応槽に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を 80℃ まで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから 0.5 L / 分の空気に切り替えセリウム (III) がセリウム (IV) にする酸化反応を開始した。7 時間 50 分で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有する pH 8.3、電気伝導度 135 mS / cm の反応液が得られた。

【0029】

反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分 26.3 重量%、pH 5.3、電気伝導度 24 μ S / cm の白色スラリー 300 g が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ 50 ~ 150 nm の粒子であった。この粒子の収率は、ほぼ 100% であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、回折角度 $2\theta = 28.6^\circ$ 、 47.5° 及び 56.4° に主ピークを有し、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。この粒子は、ネオジムを Nd / (Ce + Nd) に換算したモル比で 0.02 の割合で含有していた。また CAPA-700 (堀場製作所 (株) 製) で測定した遠心沈降法による粒子径は 0.42 μ m であり、N4 (COULTER ELECTRONICS, INS 製) で測定した動的光散乱法による粒子径は、300 nm であった。また窒素吸着法による比表面積は、20.3 m² / g であった。

【0030】

この洗浄した粒子に硝酸を $\text{HNO}_3 / \text{CeO}_2 = 0.12$ 重量% 添加し、更に純水で固形分 10 重量% に調整し、pH 3.9、電気伝導度 108 μ S / cm、粘度 1.9 mPa · S のゾルが得られた。

【0031】

実施例 2

1 L のガラス製反応槽に実施例 1 で得られた固形分 26.3 重量%、pH 5.3、電気伝導度 24 μ S / cm の白色スラリー 188 g を仕込み、30% の炭酸アンモニウム水溶液 67 g を添加後、90℃ まで昇温させた後、6 時間保持した。反応液を室温に戻し、白色の微粒子を有する pH 10.1、電気伝導度 6.3

mS/cmの反応液が得られた。反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分26.1重量%、pH7.1、電気伝導度 $14\mu\text{S}/\text{cm}$ の白色スラリー150gが得られた。このスラリーを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ粒子径に変化はなかった。また、微粒子を乾燥して粉末X線回折を測定したところ、ASTMカード34-394に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。またこの粒子は、ネオジムをNd/(Ce+Nd)に換算してモル比で0.02の割合に含有していた。

【0032】

この洗浄した粒子に硝酸を $\text{HNO}_3/\text{CeO}_2=0.12$ 重量%添加し、更に純水で固形分10重量%に調整し、pH3.9、電気伝導度 $108\mu\text{S}/\text{cm}$ 、粘度 $1.3\text{mPa}\cdot\text{S}$ のソルが得られた。

【0033】

実施例3

2Lのガラス製反応槽に $\text{NH}_3/(\text{Ce}^{3+}+\text{Nd}^{3+})=8$ (モル比)に相当する28%のアンモニア水溶液169gと純水19gを仕込み、液温を30℃に保ちながらのガラス製のノズルより0.5L/分の窒素ガスの吹き込みを開始した。1Lのガラス製容器に CeO_2 に換算した濃度が11.5重量%で純度が99.9%の硝酸セリウム(III)水溶液668gと、 Nd_2O_3 に換算した濃度が10.5重量%の純度が99.99%以上の硝酸ネオジム(III)水溶液29.3gと純水64gを混合した。この混合水溶液は、ネオジムをNd/(Ce+Nd)に換算してモル比で0.05の割合で含有していた。この混合水溶液を攪拌しながら30分かけて徐々に、2Lのガラス製反応槽に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を80℃まで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから0.5L/分の空気に切り替えセリウム(III)がセリウム(IV)にする酸化反応を開始した。6時間40分で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有するpH8.4、電気伝導度 $134\text{mS}/\text{cm}$ の反応液が得られた。

【0034】

反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分25.5重量%、pH5.2、電気伝

導度 $28 \mu\text{S}/\text{cm}$ の白色スラリー 314 g が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ $50 \sim 150 \text{ nm}$ の粒子であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。この粒子は、ネオジムを $\text{Nd}/(\text{Ce} + \text{Nd})$ に換算してモル比で 0.05 の割合に含有していた。また CAPA-700 (堀場製作所 (株) 製) で測定した遠心沈降法粒子径は $0.64 \mu\text{m}$ であり、N4 (COULTER ELECTRONICS, INS 製) で測定した動的光散乱法による粒子径は、 353 nm であった。また窒素吸着法による比表面積は、 $23.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0035】

1 L のガラス製反応槽に洗浄したスラリー 314 g を仕込み、30% 炭酸アンモニウム水溶液 133 g を添加後、 90°C まで昇温させた後、6 時間保持した。反応液を室温に戻し、白色の微粒子を有する $\text{pH } 10.0$ 、電気伝導度 $7.0 \text{ mS}/\text{cm}$ の反応液が得られた。反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分 26.6 重量%、 $\text{pH } 7.5$ 、電気伝導度 $33 \mu\text{S}/\text{cm}$ の白色スラリー 300 g が得られた。このスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ粒子径に変化はなかった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化第二セリウムの特性ピークと一致した。またこの粒子は、ネオジムを $\text{Nd}/(\text{Ce} + \text{Nd})$ に換算してモル比で 0.05 の割合に含有していた。

【0036】

この洗浄した粒子に硝酸を $\text{HNO}_3/\text{CeO}_2 = 0.12$ 重量% 添加し、更に純水で固形分 10 重量% に調整し、 $\text{pH } 4.2$ 、電気伝導度 $127 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、粘度 $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のゾルが得られた。

【0037】

比較例 1

500 L のガラスライニング製反応槽に純水 44.3 kg と $\text{NH}_3/\text{Ce}^{3+} = 6$ (モル比) に相当する 25% のアンモニア水溶液 94.8 kg を仕込み、液温を 30°C に保ちながらの樹脂製のノズルより $3 \text{ Nm}^3/\text{時間}$ の窒素ガスを吹き込

み、 CeO_2 に換算した濃度が7.84重量%の純度が99.9%の硝酸セリウム(III) 508.0 kgを攪拌しながら30分かけて徐々に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を75℃まで昇温させた後、樹脂製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから4 Nm^3 /時間の空気に切り替えセリウム(III)がセリウム(IV)にする酸化反応を開始した。5時間で酸化反応が終了した。反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有するpH 9.4、電気伝導度119 mS/cm の反応液が得られた。

【0038】

反応液をロータリーフィルタープレス(コトブキ技研製)で洗浄を行い、固形分19.3 kg、pH 9.1、電気伝導度81 $\mu\text{S/cm}$ の白色スラリー173 kgが得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ40~100 nmの粒子であった。この粒子の収率は、ほぼ100%であった。また、微粒子を乾燥して粉末X線回折を測定したところ、ASTMカード34-394に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。また窒素吸着法による比表面積は、28.0 m^2/g であった。

【0039】

この洗浄した粒子に硝酸を $\text{HNO}_3/\text{CeO}_2=0.12$ 重量%添加し、更に純水で固形分10重量%に調整し、pH 4.4、電気伝導度125 $\mu\text{S/cm}$ 、粘度1.4 $\text{mPa}\cdot\text{S}$ のゾルが得られた。

【0040】

比較例 2

500 Lのグラスライニング製反応槽に純水44.3 kgと $\text{NH}_3/\text{Ce}^{3+}=6$ (モル比)に相当する25%のアンモニア水溶液94.8 kgを仕込み、液温を30℃に保ちながらの樹脂製のノズルより3 Nm^3 /時間の窒素ガスを吹き込み、 CeO_2 に換算した濃度が7.84重量%の純度が99.9%の硝酸セリウム(III) 508.0 kgを攪拌しながら30分かけて徐々に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を75℃まで昇温させた後、樹脂製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから4 Nm^3 /時間の空気に切り替えセリウム(III)がセリウム(IV)にする酸化反応を開始した。5時間で酸化反応が終了した。

反応が終了した液を室温に戻し、白色の微粒子を有する pH 9.4、電気伝導度 119 mS/cm の反応液が得られた。

【0041】

反応液をロータリーフィルタープレス（コトブキ技研製）で洗浄を行い、固形分 19.3 kg 、pH 9.1、電気伝導度 $81 \mu\text{S/cm}$ の白色スラリー 173 kg が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ $40 \sim 100 \text{ nm}$ の粒子であった。この粒子の収率は、ほぼ 100% であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。

【0042】

この洗浄スラリー 173 kg を再び 500 L のグラスライニング製反応槽に仕込み、更に純水 47.2 kg 、炭酸水素アンモニウム 16.5 kg 及び 25% アンモニア水 14.2 kg を仕込み、 90°C まで昇温させた後、6 時間保持した。反応液を室温に戻し、白色の微粒子を有する pH 10.5、電気伝導度 16.1 mS/cm の反応液が得られた。反応液をロータリーフィルタープレスで洗浄を行い、固形分 $23.2 \text{ 重量}\%$ 、pH 5.5、電気伝導度 $26 \mu\text{S/cm}$ の白色スラリー 150 kg が得られた。このスラリーを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ粒子径に変化はなかった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。また CAPA-700（堀場製作所（株）製）で測定した遠心沈降法粒子径は $0.48 \mu\text{m}$ であり、N4（COULTER ELECTRONIC S, INS 製）で測定した動的光散乱法による粒子径は、 323 nm であった。窒素吸着法による比表面積は、 $26.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0043】

この洗浄した粒子に硝酸を $\text{HNO}_3/\text{CeO}_2 = 0.12 \text{ 重量}\%$ 添加し、更に純水で固形分 $10 \text{ 重量}\%$ に調整し、pH 4.9、電気伝導度 $156 \mu\text{S/cm}$ 、粘度 $1.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のゾルが得られた。

【0044】

比較例 3

2 L のガラス製反応槽に $\text{NH}_3/\text{Nd}^{3+} = 8$ (モル比) に相当する 25 % のアンモニア水溶液 253 g を仕込み、液温を 30℃ に保ちながらガラス製のノズルより 0.5 L/分の窒素ガスの吹き込みを開始した。1 L のガラス製容器に Nd_2O_3 に換算した濃度が 14.0 重量%、純度が 99.99 % 以上の硝酸ネオジム (III) 水溶液 568 g を溶かし、攪拌しながら 30 分かけて徐々に、2 L のガラス製反応槽に添加して水酸化物の懸濁液を得た。続いてこの懸濁液を 80℃ まで昇温させた後、ガラス製のノズルからの吹き込みを窒素ガスから 0.5 L/分の空気に切り替え、7 時間で空気を吹き込んだ。反応液を室温に戻し、白色の微粒子を有する pH 8.0、電気伝導度 150 mS/cm の反応液が得られた。

【0045】

反応液をヌッチェで洗浄を行い、固形分 20.5 重量%、pH 7.8、電気伝導度 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の白色スラリー 370 g が得られた。洗浄したスラリーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ数 μm の針状粒子であった。また、微粒子を乾燥して粉末 X 線回折を測定したところ、ASTM カード 6-601 に記載の水酸化ネオジムの特性ピークと一致した。

【0046】

実施例 1～3 及び比較例 1～2 で得られたゾルを研磨液として研磨試験を行った。

【0047】

研磨機 (商品名: ラップマスター 18、ラップマスター社製)、
 研磨布: ポリウレタン含浸の不織布ポリテックス DG (ロデール・ニッタ社製)
)、
 被研磨物: 石英ガラス ($\phi 95.5 \text{ mm}$)、
 回転数: 40 rpm、
 研磨圧力: 80 g/cm²、
 研磨時間: 10 分間で行った。

【0048】

実施例 1 で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が 1.4 $\mu\text{m}/\text{時間}$ であり、研磨面は良好であった。

【0049】

実施例2で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が $2.1\mu\text{m}/\text{時間}$ であり、研磨面は良好であった。

【0050】

実施例3で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が $2.4\mu\text{m}/\text{時間}$ であり、研磨面は良好であった。

【0051】

比較例1で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が $0.7\mu\text{m}/\text{時間}$ であり、研磨面は実施例1で使用したゾルの方が良好であった。

【0052】

比較例2で得られたゾルを用いた研磨試験では研磨速度が $1.1\mu\text{m}/\text{時間}$ であり、研磨面は実施例1及び2で使用したゾルの方が良好であった。

【0053】

実施例1と比較例1を比較すると、実施例1は、比較例1に比べ研磨速度が速く、しかも研磨面は良好であることがわかる。

【0054】

アンモニウム塩（例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム）で表面改質した実施例2及び3と比較例2の場合も、実施例2及び3の方が比較例2に比べ研磨速度が速く、しかも研磨面は良好であることがわかる。

【0055】

【発明の効果】

本願発明は水性媒体中にセリウム(III)塩とネオジム(III)塩を $\text{Nd}/(\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合で混合した水溶液と、アルカリ性物質を $(\text{OH}^-)/(\text{Ce}^{3+} + \text{Nd}^{3+})$ のモル比として $3 \sim 30$ の割合で反応させて水酸化セリウム(III)と水酸化ネオジム(III)が均一に混合された懸濁液を生成した後、直ちに該懸濁液を大気圧下、 $10 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度で酸素又は酸素を含有するガスを吹き込むことを特徴とするものである。

【0056】

セリウム(III)塩とネオジム(III)塩を混合しアルカリを添加して得られる

懸濁液が生じる第1工程を、大気開放化で行うか、不活性ガス雰囲気下で行うかによって、最終的に得られる酸化セリウムを主成分とする粒子の粒子径分布が異なる。大気開放化で行われる方法では粒子径分布が広くなり、不活性ガス雰囲気下で行われる方法では粒子径分布が狭くなる。

【0057】

本願発明により得られたネオジム化合物を成分として含み酸化セリウムが主成分である粒子は、シリカを主成分とする基板の研磨剤に適しており、研磨剤として高速研磨が可能で、しかも高品質面が得られる。

【0058】

そのため、CMP（ケミカルメカニカルポリッシング：Chemical Mechanical Polishing）として好適である。特に、保護膜として用いられる窒化珪素膜にダメージを与えることなく精密に研磨することができるため、STI（トレンチ分離：Shallow Trench Isolation）と通常称されている半導体デバイスの素子分離工程に用いる研磨剤として好適である。また、シロキサン系、有機ポリマー系、多孔質材料系、CVDポリマー系等の半導体デバイスの層間絶縁膜用低誘電率材料の研磨に用いる研磨剤としても好適である。シロキサン系の材料としては、水素化メチルシルセスキオキサン、メチルシルセスキオキサン、水素化メチルシルセスキオキサンが挙げられる。有機ポリマー系の材料の例としては、ポリアリーレンエーテル、熱重合性炭化水素、パーフロロ炭化水素、ポリクロリン、フッ素化ポリイミドが挙げられる。多孔質材料系の材料の例としては、キセロゲル、シリカコロイドが挙げられる。CVDポリマー系の材料の例としては、フロロカーボン、芳香族炭化水素ポリマー、シロキサン系ポリマーが挙げられる。

【0059】

本願発明の研磨剤は、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム等の光学結晶材料、窒化アルミニウム、アルミナ、フェライト、ジルコニア等のセラミックス材料、アルミニウム、銅、タングステンなどの金属の研磨に適応できる。

【0060】

本願発明により得られるゾルは、研磨剤以外にも、紫外線吸収材料、触媒用材料及び燃料電池用材料等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は実施例 2、実施例 3、及び比較例 1 で得られた粒子の粉末 X 線回折のチャートを示す。

【図 2】

実施例 2 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す。倍率は 2 0 万倍である。

【図 3】

実施例 3 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す。倍率は 2 0 万倍である。

【図 4】

比較例 1 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真を示す。倍率は 2 0 万倍である。

【図 5】

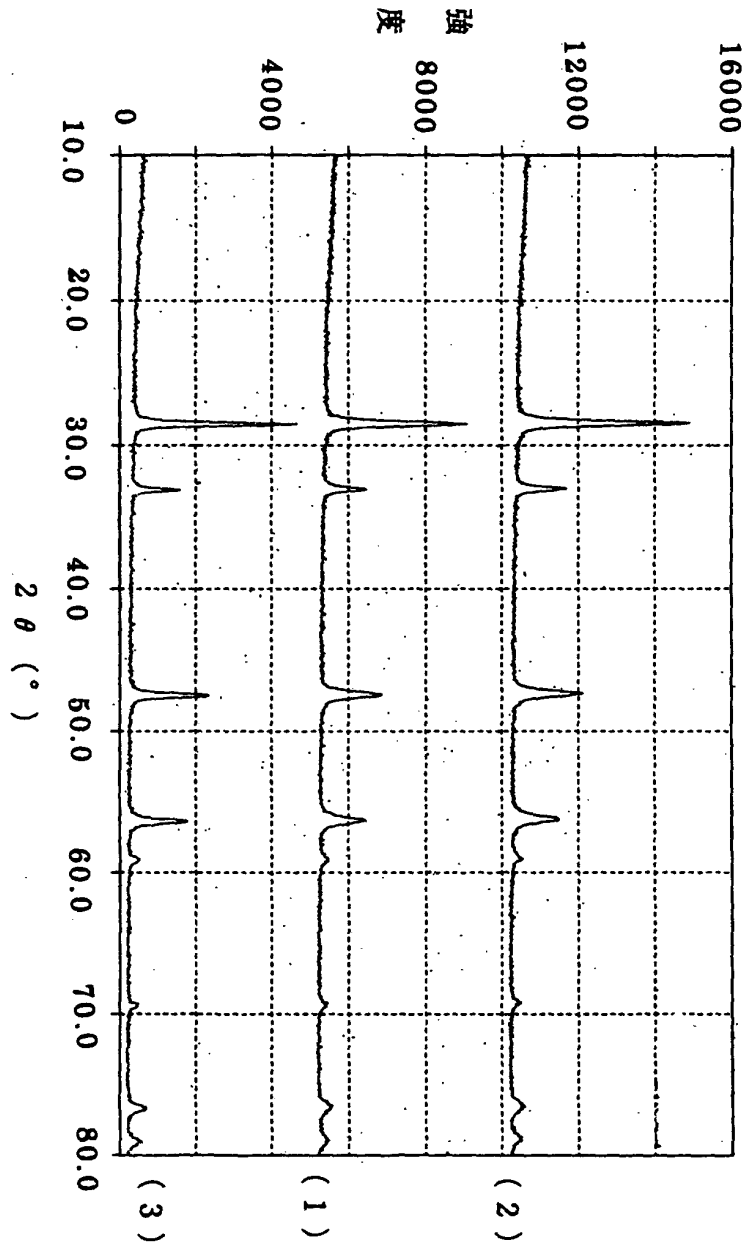
比較例 3 で得られた粒子の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。倍率は 5 万倍である。

【符号の説明】

- (1) は実施例 2 で得られた粒子の粉末 X 線回折のパターンを示す。
- (2) は実施例 3 で得られた粒子の粉末 X 線回折のパターンを示す。
- (3) は比較例 1 で得られた粒子の粉末 X 線回折のパターンを示す。

【書類名】 図面

【図1】

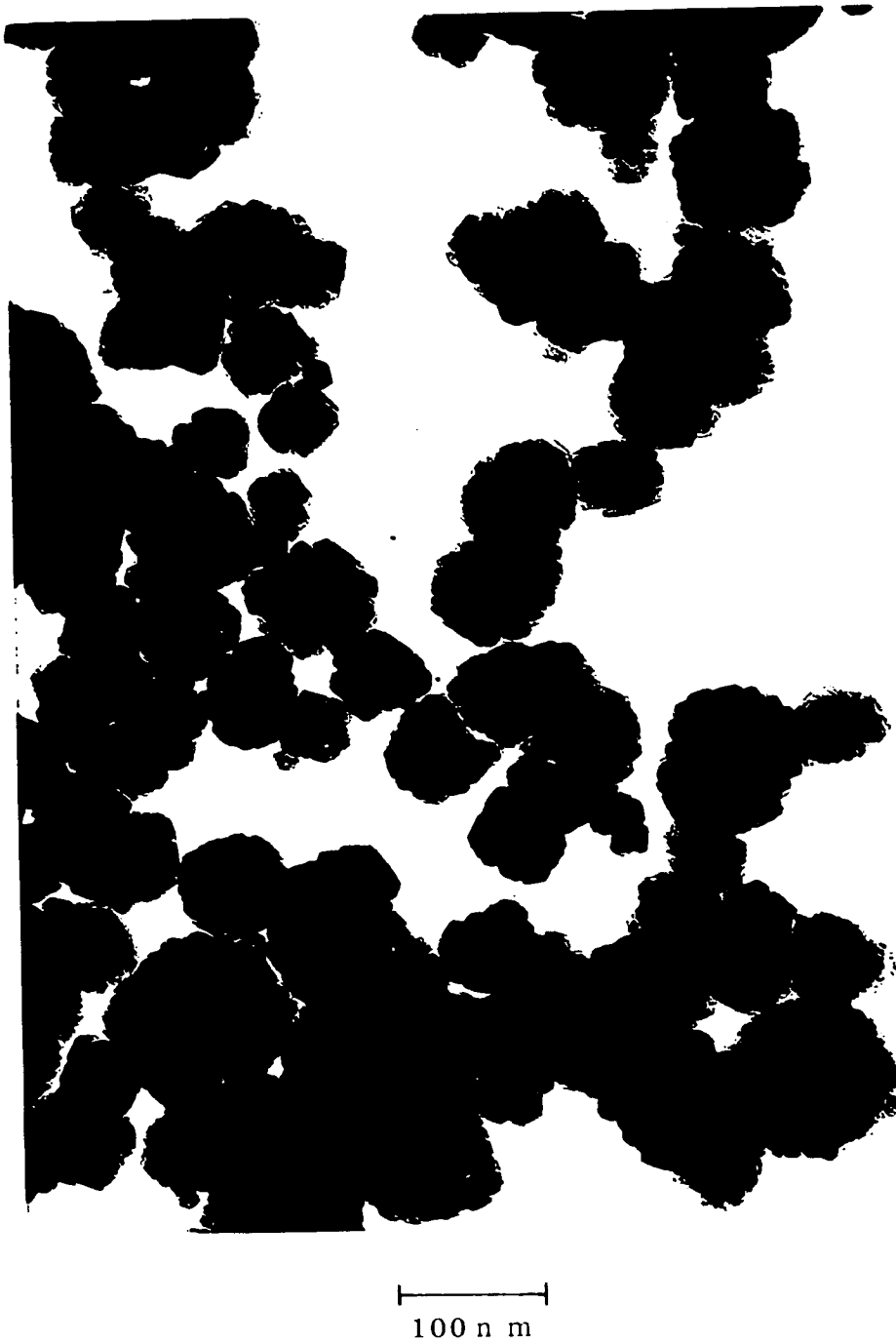


【図 2】



100 n m

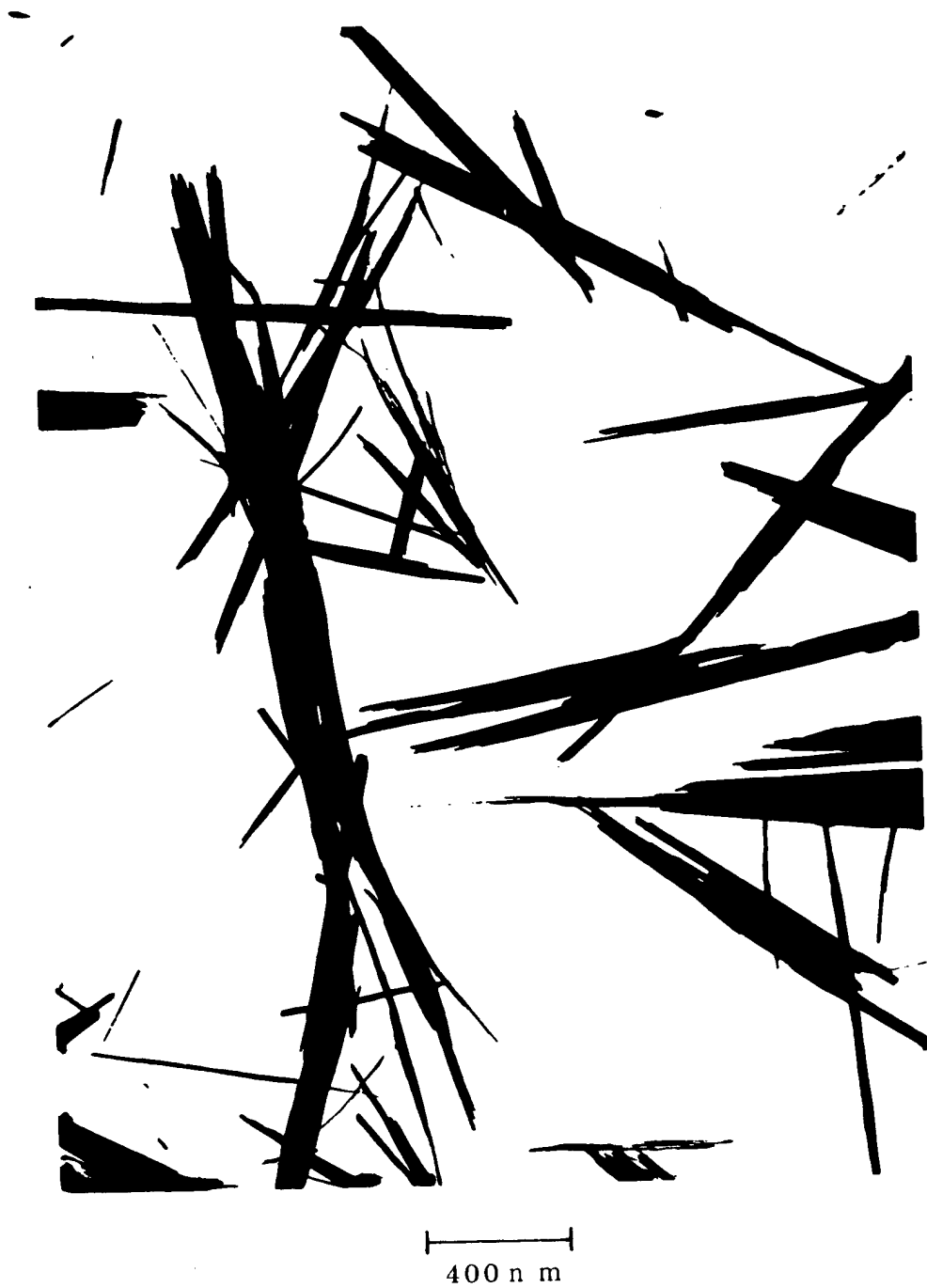
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカを主成分とする基板の研磨、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、層間絶縁膜及びトレンチ分離のCMP、又はガラス製ハードディスクの研磨に用いられる研磨剤を提供する。

【解決手段】 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子径を有し、且つ $\text{Nd} / (\text{Ce} + \text{Nd})$ モル比に換算して $0.001 \sim 0.5$ の割合でネオジム化合物を成分に含有した酸化セリウムを主成分とする粒子を媒体に分散したゾル。セリウム(III)塩とネオジム(III)塩を混合した水溶液と、アルカリ性物質を反応させて水酸化セリウム(III)と水酸化ネオジム(III)が均一に混合された懸濁液を生成する工程、及び得られた懸濁液に酸素又は酸素を含有するガスを吹き込む工程を経由して得られる。

【選択図】 なし



特 2001-140015

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003986]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
氏 名	日産化学工業株式会社